

Devoir 3

Devoir 3 - Atomes polyélectroniques ; modèle de Slater ; classification périodique

3.1 Modèle de Slater de l'atome de Fer (d'après extrait Examen 2014-2015)

Avertissement : les calculs ont été effectués avec $R_y = 13,606 \text{ eV}$ et la table des constantes de Slater fournie dans les données du poly de devoirs, donc avec la constante originelle de 0,30 pour l'écran de 1s sur 1s. Avec 0,31 (valeur améliorée dans les années 60 qu'on trouve dans certains énoncés de problèmes sur le modèle de Slater), les résultats numériques sont légèrement différents.

1. Configuration de l'atome de Fer dans l'état fondamental :
 ${}_{26}\text{Fe} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
2. Calcul de l'énergie de l'atome de Fer à l'état fondamental : il faut d'abord calculer l'énergie des différents types d'électrons dans le modèle de Slater.

Electrons 1s :

$$Z_{eff}(1s) = Z - \sigma_{1s} = 26 - 0,30 = 25,70$$

$$E(1s) = -R_y \frac{Z_{eff}(1s)^2}{1} = -8986,63 \text{ eV}$$

Electrons 2s ou 2p :

$$Z_{eff}(2s, 2p) = Z - \sigma_{2s, 2p} = 26 - 2 * 0,85 - 7 * 0,35 = 21,85$$

$$E(2s, 2p) = -R_y \frac{Z_{eff}(2s, 2p)^2}{2^2} = -1623,95 \text{ eV}$$

Electrons 3s ou 3p :

$$Z_{eff}(3s, 3p) = Z - \sigma_{3s, 3p} = 26 - 2 * 1 - 8 * 0,85 - 7 * 0,35 = 14,75$$

$$E(3s, 3p) = -R_y \frac{Z_{eff}(3s, 3p)^2}{3^2} = -328,91 \text{ eV}$$

Electrons 3d :

$$Z_{eff}(3d) = Z - \sigma_{1s} = 26 - 2 * 1 - 8 * 1 - 8 * 1 - 5 * 0,35 = 6,25$$

$$E(3d) = -R_y \frac{Z_{eff}(3d)^2}{3^2} = -59,05eV$$

Electrons 4s :

$$Z_{eff}(4s) = Z - \sigma_{4s} = 26 - 2 * 1 - 8 * 1 - 8 * 1 - 6 * 0,85 - 0,35 = 3,75$$

$$E(4s) = -R_y \frac{Z_{eff}(4s)^2}{3,7^2} = -13,98eV$$

Energie de l'atome de Fer à l'état fondamental :

$$E(Fe) = \sum E(electrons)$$

$$E(Fe) = 2 * E(1s) + 8 * E(2s, 2p) + 8 * E(3s, 3p) + 6 * E(3d) + 2 * E(4s)$$

$$E(Fe) = 2 * (-8982,66) + 8 * (-1623,24) + 8 * (-328,76) + 6 * (-59,03) + 2 * (-13,97)$$

$$E(Fe) = -33\,978,40\,eV$$

$E(Fe) = -33\,978\,eV$

3. Configuration électronique de l'ion Fe_{1s}^+ (ionisé en couche interne K : perte d'un électron 1s) à l'état fondamental :

$$Fe_{1s}^+ : 1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$$

4. Calcul de l'énergie de l'ion Fe_{1s}^+ : il faut d'abord calculer l'énergie des différents types d'électrons dans le modèle de Slater.

Electrons 1s :

$$Z_{eff}(1s) = Z = 26$$

$$E(1s) = -R_y \frac{Z_{eff}(1s)^2}{1} = -9197,66eV$$

Electrons 2s ou 2p :

$$Z_{eff}(2s, 2p) = Z - \sigma_{2s,2p} = 26 - 1 * 0,85 - 7 * 0,35 = 22,7$$

$$E(2s, 2p) = -R_y \frac{Z_{eff}(2s,2p)^2}{2^2} = -1752,76eV$$

Electrons 3s ou 3p :

$$Z_{eff}(3s, 3p) = Z - \sigma_{3s,3p} = 26 - 1 - 8 * 0,85 - 7 * 0,35 = 15,75$$

$$E(3s, 3p) = -R_y \frac{Z_{eff}(3s,3p)^2}{3^2} = -375,02eV$$

Electrons 3d :

$$Z_{eff}(3d) = Z - \sigma_{1s} = 26 - 1 - 8 * 1 - 8 * 1 - 5 * 0,35 = 7,25$$

$$E(3d) = -R_y \frac{Z_{eff}(3d)^2}{3^2} = -79,46eV$$

Electrons 4s :

$$Z_{eff}(4s) = Z - \sigma_{4s} = 26 - 1 - 8 * 1 - 8 * 1 - 6 * 0,85 - 0,35 = 4,75$$

$$E(4s) = -R_y \frac{Z_{eff}(4s)^2}{3,7^2} = -22,42eV$$

Energie de l'ion Fe_{1s}^+ à l'état fondamental :

$$E(Fe_{1s}^+) = \sum E(electrons)$$

$$E(Fe_{1s}^+) = E(1s) + 8 * E(2s, 2p) + 8 * E(3s, 3p) + 6 * E(3d) + 2 * E(4s)$$

$$E(Fe_{1s}^+) = 1 * (-9197,66) + 8 * (-1752,76) + 8 * (-375,02) + 6 * (-79,46) + 2 * (-22,42)$$

$$E(Fe_{1s}^+) = -26\,741,48\,eV$$

$$E(Fe_{1s}^+) = -26\,741 \text{ eV}$$

$$5. EI_{1s} = E(Fe_{1s}^+) - E(Fe) = -26\,741,48 - (-33\,978,40) = 7\,236,92 \text{ eV}$$

$$EI_{1s} = 7\,237 \text{ eV}$$

6. Energie minimale d'un photon capable d'arracher un électron 1s (seuil K) :

$$E_{min}(photon) = EI_{1s} = 7\,236,92 \text{ eV} \simeq 7\,237 \text{ eV}$$

Longueur d'onde maximale de ce photon : $E(photon) = \frac{hc}{\lambda}$

$$\lambda = \frac{hc}{E(photon)} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8}{7\,236,92 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}} = 1,713 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\lambda = 1,71 \text{ Å} = 0,171 \text{ nm}$$

Domaine des Rayons X.

7. Comparaison avec la valeur expérimentale de l'énergie du seuil K : 524,0 Ry

$$EI_{exp}(seuilK) = 524,0 \text{ Ry} = 524,0 \cdot 13,606 \text{ eV}$$

$$EI_{exp}(seuilK) = 7\,129,5 \text{ eV} \simeq 7\,129 \text{ eV}$$

$$\text{Donc erreur relative : } erreur = \frac{7\,237 - 7\,129}{7\,129} = 0,0151$$

$$erreur = 1,5\%$$

ce qui est excellent pour un modèle aussi simplificateur.

3.2 Classification périodique des éléments

(d'après extrait Examen 2011-2012)

1. cf cours
2. Mg^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6$ diamagnétique
 P : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ paramagnétique
 Fe^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ paramagnétique
 Br : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$ diamagnétique
3.
 - a) N : $Z^*_{1s} = 6,70$ et $Z^*_{2s,2p} = 3,90$
 P : $Z^*_{1s} = 14,70$ et $Z^*_{2s,2p} = 10,85$ et $Z^*_{3s,3p} = 4,80$
 - b) N : $r = 1,03 a_0 = 0,0543 \text{ nm}$
 P : $r = 1,88 a_0 = 0,0992 \text{ nm}$
 - c) Le rayon atomique diminue le long d'une ligne (car Z et Z^* augmentent) et augmente le long d'une colonne (la couche de valence a un n de plus en plus grand donc orbitales plus diffuses).
4. Cf cours.
5.
 - a) Au maximum $Z = 18$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
 Donc les configurations possibles avec 2 électrons célibataires sont (si besoin représenter les cases quantiques et appliquer la règle de Hund):
 $1s^2 2s^2 2p^2$
 $1s^2 2s^2 2p^4$
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
 - b) Il s'agit donc du soufre qui possède 16 électrons ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$) dont 2 électrons célibataires sur la sous-couche 3p.
6. Tous ces ions dérivent d'éléments appartenant à la deuxième période. Ils sont isoélectroniques du néon (10 électrons). Ce n'est donc pas le nombre total d'électrons qui est discriminant. De N à F, Z^* va augmenter donc r va diminuer (ils sont inversement proportionnels).
7.
 - a) Ne car Ne gaz rare très stable alors que Ne^+ l'est moins; inversement le sodium Na est susceptible de perdre un électron plus facilement (EI faible) puisqu'il sera alors transformé en Na^+ isoélectronique d'un gaz rare (néon) donc très stable.
 - b) N car l'énergie d'ionisation augmente le long d'une période; de plus N possède une sous-couche p demi-complète présentant une stabilité accrue.
 - c) Na^+ car il possède 10 électrons et est donc isoélectronique du néon. Il aura du mal à perdre un deuxième électron. Alors que Mg^+ donnera par ionisation Mg^{2+} isoélectronique de l'argon donc très stable (EI faible).
 - d) N car il possède toutes ses couches à demi-remplies. Il est donc dans un état stable et il sera difficile de lui arracher un électron. C'est une exception à la règle de «EI croît avec Z le long d'une période».